

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Hiroshi SUZUKI et al.

Application No.: Unassigned

Group Art Unit: Unassigned

Filed: January 21, 2004

Examiner: Unassigned

For: VAPOR-DEPOSITED FILM

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Patent Application No(s). 2001-222717

Filed: July 24, 2001

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 

David M. Pitcher

Registration No. 25,908

Date: January 21, 2004

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年 7月24日
Date of Application:

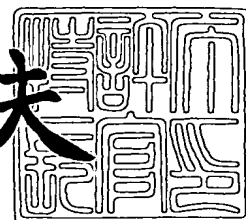
出願番号 特願2001-222717
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2001-222717]

出願人 凸版印刷株式会社
Applicant(s):

2004年 1月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3109648



【書類名】 特許願

【整理番号】 P20010583

【提出日】 平成13年 7月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 18/00
B32B 27/00
C23C 14/08
C23C 14/24

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内

 【氏名】 鈴木 浩

【特許出願人】

 【識別番号】 000003193

 【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社

 【代表者】 足立 直樹

 【電話番号】 03-3835-5533

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003595

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 強密着蒸着フィルム****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

高分子材料からなる基材の少なくとも一方の面にプラズマ処理を施し、その処理面に傾斜構造を有する酸化アルミニウム (Al_xO_y) の蒸着薄膜層を積層したものであることを特徴とする強密着蒸着フィルム。

【請求項 2】

前記プラズマが水素と窒素との混合ガスからなることを特徴とする請求項 1 記載の強密着蒸着フィルム。

【請求項 3】

前記傾斜構造が、酸化アルミニウム (Al_xO_y) の x と y の比を基材側から膜厚方向に $x : y = 1 : 2 \sim 1 : 1$ に連続的に変化させた構造からなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の強密着蒸着フィルム。

【請求項 4】

前記蒸着薄膜層の厚さが $50 \sim 3000 \text{ \AA}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の強密着蒸着フィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野に用いられる透明性を有するガスバリア材に関するものである。

【0002】**【従来技術】**

近年、食品、医薬品、精密電子部品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質、特に食品においては蛋白質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに味、鮮度を保持するために、また無菌状態での取扱いが必要とされる医薬品においては有効成分の変質を抑制し、効能を維持するために、さらに精密電子部品においては金属部分の腐食、絶縁不良等を防止するために、包装材料を透過する酸素、



水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要がある、これら気体（ガス）を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。

【0003】

そのため、従来から塩化ビニリデン樹脂をコートしたポリプロピレン（KOP）やポリエチレンテレフタレート（KPET）あるいはエチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）などのガスバリア性が比較的高いと言われる高分子樹脂からなる包装フィルムやアルミニウム（以下、Alとする）などの金属からなる金属箔、さらには高分子樹脂組成物にAlなどの金属又は金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムなどの包装フィルムが一般的に使用されてきた。

【0004】

ところが、上述のガスバリア性樹脂をコートした包装フィルムや高分子樹脂組成物のみを単体で用いた包装フィルムは、Alなどの金属箔や金属又は金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムに比べるとガスバリア性に劣るだけでなく、温度・湿度の影響を受けやすく、その変化によってはさらにガスバリア性が劣化することがある。一方、Alなどの金属箔や金属又は金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムは、温度・湿度などの影響を受けることは少なく、ガスバリア性に優れるが、不透明であるが故に、これらの材料を用いた包装体に内容物を充填した場合に外から内容物を透視して確認することができない等の欠点を有していた。

【0005】

そこで、これらの欠点を克服した包装用材料として、最近ではセラミック薄膜を、透明性を有する高分子材料からなる基材上に蒸着などの形成手段により形成された蒸着フィルムが上市されている。

【0006】

セラミック薄膜の材料としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどが安全性、原材料価格の点などで候補となりうる。しかしながら酸化珪素は材料特有の色があるため、高透明にはなり得ず、また酸化マグネシウム、酸化カルシウムは原材料の昇華温度が高く、そのために蒸着工程における蒸発速度が低くなる。そのためバリア性を発現させるのに十分な200 Å程度の薄膜を付着させようとする、製膜時間が長時間になり、高コストに繋

がるため商業的に採算が合わないなどの欠点があった。

【0007】

上記理由から、反応性蒸着法で形成させた酸化アルミニウムが原材料の安さと透明性から、最も注目される材料である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従来法では、図3に示す如くアルミニウム蒸気に酸素ガスを混合する際、真空蒸着装置30の真空チャンバー11内の冷却ドラム15の中央の下端から酸素ガス供給口17迄の長さ、つまりdの間隔が150mmを超える位置より酸素ガスをアルミニウム蒸気雰囲気中に供給し、アルミニウム蒸気と酸素ガスを反応させて、酸化アルミニウムの蒸着薄膜層を基材上に形成させる方法で生産されていた。

【0009】

しかしながら、前記の如く基材の表面に前処理を施さないで、基材から膜厚方向に均一な組成の酸化アルミニウムの蒸着薄膜層を形成させたものは、基材と蒸着薄膜層の密着性が弱いために、高温、高圧殺菌処理などの処理を行うとデラミネーションを引き起こすなどの欠点があった。

【0010】

本発明の課題は、基材と蒸着薄膜層の密着性を強化し、高温、高圧殺菌処理をしても、基材から蒸着薄膜層が剥がれることがない強密着の蒸着フィルムを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係る発明は、高分子材料からなる基材の少なくとも一方の面にプラズマ処理を施し、その処理面に傾斜構造を有する酸化アルミニウム (Al_xO_y) の蒸着薄膜層を積層したものからなることを特徴とする強密着蒸着フィルムである。

【0012】

次に、請求項2に係る発明は、上記請求項1に係る発明において、前記プラズ

マが水素と窒素との混合ガスからなることを特徴とする強密着蒸着フィルムである。

【0013】

次に、請求項3に係る発明は、上記請求項1又は請求項2に係る発明において、前記傾斜構造が、酸化アルミニウム (Al_xO_y) の x と y の比を基材側から膜厚方向に $x:y=1:2 \sim 1:1$ に連続的に変化させた構造からなることを特徴とする強密着蒸着フィルムである。

【0014】

次に、請求項4に係る発明は、上記請求項1乃至請求項3のいずれか1項に係る発明において、前記蒸着薄膜層の厚さが $50 \sim 3000 \text{ \AA}$ の範囲内であることを特徴とする強密着蒸着フィルムである。

【0015】

【作用】

本発明によれば、基材表面がプラズマ処理されていることにより、アミノ基を多く含んだ活性の高い表面に改質されており、かつ、その処理面に積層する蒸着薄膜層の基材表面に近い側が酸素元素比率の多い酸化アルミニウムから形成されているので、前記改質された基材表面の官能基との親和性が高くなることにより、基材と蒸着薄膜層との密着性が向上する。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の強密着蒸着フィルムを、実施の形態に沿って以下に詳細に説明する。

【0017】

図1は本発明の強密着蒸着フィルム4の側断面図であり、厚み方向に順に、基材1、プラズマ処理面2、蒸着薄膜層3が形成されている。

【0018】

前記基材1は透明性を有する高分子材料であり、とくに無色透明であればよく、通常、包装材料として用いられるものが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレン (PP)、ナイロン (Ny) など機械的強度、寸法安定性を有するものであり、これらをフィルム状に加工して用いられ



る。さらに平滑性が優れ、かつ添加剤の量が少ないフィルムが好ましい。より好ましくは二軸方向に延伸したフィルムである。

【0019】

本発明では図2に示す真空蒸着装置10内で、基材1の一方の面に蒸着薄膜層3との密着性を良くするために、プラズマ処理装置20で前処理として低温プラズマ処理を施し、プラズマ処理面2を設ける。前記プラズマ処理方法は、直流プラズマ、高周波プラズマ等が用いられるが、高周波プラズマの一種であるホローアノードのような処理方法がより好ましい。

【0020】

前記プラズマを生成させるガスとして、水素ガスと窒素ガスの混合ガスを用いる。混合比は、水素：窒素＝1：2～2：1が好ましい。

【0021】

基材1の厚さは特に制限を受けるものではないが、包装材料としての適性、他の層を積層する場合の加工性を考慮すると、5～100 μ mの範囲が好ましい。

また、量産性を考慮すれば、連続的に薄膜を形成できるように長尺状フィルムとすることが望ましい。

【0022】

前記蒸着薄膜層3は、アルミニウムを蒸着原材料にして、酸素、炭酸ガスと不活性ガスなどとの混合ガスの存在下で薄膜形成を行う、いわゆる反応性蒸着の他に、反応性スパッタリング、反応性イオンプレーティングにより連続的に酸化物の薄膜薄膜層を形成する方法がある。

【0023】

上記の方式は、膜形成装置が簡単で容易に実施できるものであり、生産性の点から望ましい方法である。本発明における蒸着薄膜層3を基材1上に形成する方法としては種々あり、ここに記載した形成方法に限定されるものではない。

【0024】

前記蒸着薄膜層3の厚さは、50～3000 \AA の範囲内であることが望ましく、その値は適宜選択される。ただし、膜厚を50 \AA 以下であると基材1の全面が膜にならないことがあり、ガスバリア材としての機能を十分に果たすことができ

ない場合がある。また膜厚を 3000 \AA 以上にした場合は薄膜にフレキシビリティを保持させることができず、成膜後に折り曲げ、引っ張りなどの外的要因により、薄膜に亀裂を生じる恐れがあるためである。

【0025】

前記蒸着薄膜層 3 を傾斜構造を有する酸化アルミニウムで形成させる方法について説明すると、図 2 に示す如く、基材 1 を真空蒸着装置 10 の巻き出し部 12 に装着し、アルミニウムの蒸着原材料 21 を、るつぼ 19 に装填後、真空ポンプ 18 にて真空チャンバー 11 内を真空度 $1.3 \times 10^{-2} \sim 13 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の範囲で真空にした後、基材 1 を巻き出し部 12 からガイドロール 14 を経て巻き取り部 13 に搬送しながら、るつぼ 19 中のアルミニウム原材料 21 を電子線加熱方式（図示せず）により加熱蒸発させ、同時に酸素ガス供給口 17 から酸素ガスをアルミニウム蒸気雰囲気中に供給し、アルミニウムガスと反応させて基材 1 上に酸化アルミニウム薄膜を形成させることにより、基材 1 の表面に近い側が酸素元素比率が大きい酸化物が形成され、膜厚の外側に向けて酸素元素比率の小さい酸化物が形成され、傾斜構造の酸化アルミニウムの蒸着薄膜層を有した蒸着フィルム 4 が得られる。

【0026】

【実施例】

本発明の強密着蒸着フィルムを、具体的な実施例を挙げて詳細に説明する。

【0027】

〈実施例 1〉

基材 1 として、厚さ $12 \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムを使用し、そのフィルムの巻取を図 2 の真空蒸着装置 10 の巻き出し部 12 に装着し、巻き取り部 13 方向へ搬送しながら、高周波プラズマ処理装置 20 で、フィルムの表面を水素と窒素の混合ガスのプラズマで表面処理し、さらに、るつぼ 19 に装填した蒸着原材料 21 のアルミニウムを電子線加熱方式で加熱蒸発させ、酸素ガス供給口 17 から酸素ガスをアルミニウム蒸気雰囲気中に供給する反応性蒸着法で、基材 1 のプラズマ処理面 2 に傾斜構造の組成をもつ総厚 200 \AA の酸化アルミニウムの蒸着薄膜層 3 を積層し、本発明の強密着蒸着フィルムを作成した。

【0028】

〈比較例1〉

基材1として、厚さ $12\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムを使用し、そのフィルムを図3の真空蒸着装置30の巻き出し部12に装着し、巻き取り部13方向へ搬送しながら、るつぼ19に装填した蒸着原材料21のアルミニウムを電子線加熱方式で加熱蒸発させ、酸素ガス供給口17から酸素ガスをアルミニウム蒸気雰囲気中に供給する反応性蒸着法で、均一な組成を有する総厚 200\AA の酸化アルミニウムの蒸着薄膜層3を積層し、比較用の蒸着フィルムを作成した。

【0029】

〈評価〉

実施例1及び比較例1の蒸着フィルムを用いて、ドライラミネート機により、試作蒸着フィルム／接着剤／未延伸ポリプロピレンフィルム($70\mu\text{m}$)構成の積層体を作成し、その積層体を 121°C 、30分間高温、高圧殺菌した。前記殺菌後の積層体の酸素透過度、水蒸気透過度及びラミネート強度を以下の測定方法で測定し、評価した。その結果を表1に示す。

(1) 酸素透過度 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$)

モダンコントロール社製(MOC CON OXTRAN 10/50A)を用いて、 30°C 、70%RH雰囲気下で測定した。

(2) 水蒸気透過度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)

モダンコントロール社製(MOC CON PERMATRAN W6)を用いて、 40°C 、90%RH雰囲気下で測定した。

(3) ラミネート強度 ($\text{N}/15\text{mm巾}$)

テンシロン型引張試験機を用いて、積層体を 15mm巾 にスリットして試験試料を作成し、引張スピード $300\text{mm}/\text{分}$ 、 90° 度剥離で積層体のラミネート強度を測定した。

【0030】

【表 1】

| | 酸素透過度 | 水蒸気透過度 | ラミネート強度 |
|-------|-------|--------|---------|
| 実施例 1 | 2. 8 | 3. 1 | 4. 5 |
| 比較例 1 | 3. 1 | 3. 3 | 1. 7 |

※酸素透過度の単位 : $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$

※水蒸気透過度の単位 : $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$

※ラミネート強度の単位 : $\text{N}/15 \text{ mm巾}$

【0031】

表 1 の結果から、実施例 1 の本発明の蒸着フィルムを用いた積層体は高温、高圧殺菌後も酸素透過度、水蒸気透過度も小さく、かつ、十分な強度のラミネート強度を有していることがわかる。一方、比較例 1 の蒸着フィルムを用いた積層体は高温、高圧殺菌後の酸素透過度、水蒸気透過度が劣り、特にラミネート強度が実施例 1 に比べて格段に小さいことが解る。

このことから、本発明の蒸着フィルムは基材と蒸着薄膜層が強い密着性を有しており、高温、高圧殺菌後もその密着性が劣化しないことが判明した。

【0032】

【発明の効果】

本発明の強密着蒸着フィルムは、基材の表面をプラズマ処理し、そのプラズマ処理面に、その処理面に近い側の酸素元素比率が大きく、膜厚方向に向けて酸素元素比率が順次小さくなる傾斜構造の酸化アルミニウムの蒸着薄膜層を積層しているため、基材と蒸着薄膜層の密着強度が非常に強く、かつ、優れたガスバリア性を有している。従って、本発明の強密着蒸着フィルムを使用して、接着剤層を介してシーラント層を積層した多層の積層体は高温、高圧殺菌後も剥離することがなく、かつ、ガスバリア性も保持しており、各種の食品分野あるいは非食品分野で広くガスバリア性包装材料として利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の強密着蒸着フィルムの側断面図である。

【図 2】 本発明の強密着蒸着フィルムの蒸着薄膜層を形成させる真空蒸着装置の説明図である。

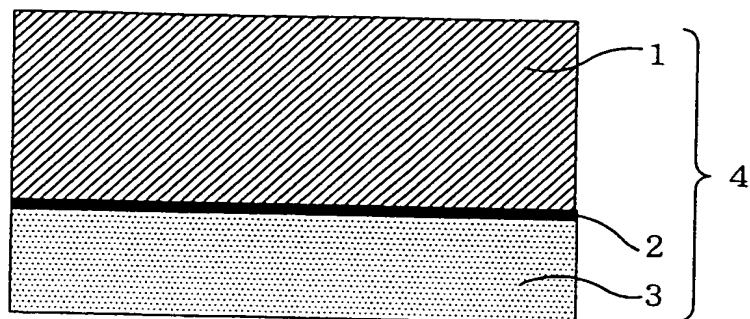
【図 3】 従来の蒸着フィルムの蒸着薄膜層を形成させる真空蒸着装置の説明図である。

【符号の説明】

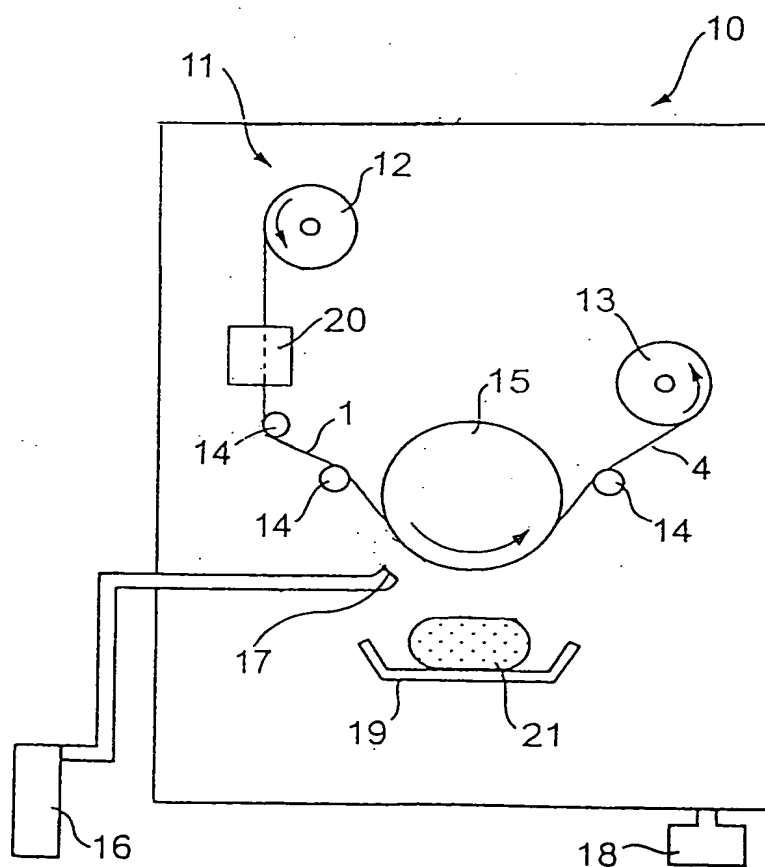
- 1…基材
- 2…プラズマ処理面
- 3…蒸着薄膜層
- 4…強密着蒸着フィルム
- 10、30…真空蒸着装置
- 11…真空チャンバー
- 12…巻き出し部
- 13…巻き取り部
- 14…ガイドロール
- 15…冷却ドラム
- 16…酸素供給部
- 17…酸素ガス供給口
- 18…真空ポンプ
- 19…るつぼ
- 20…プラズマ処理装置
- 21…蒸着原材料
- d…冷却ドラム表面と酸素ガス供給口の長さ

【書類名】 図面

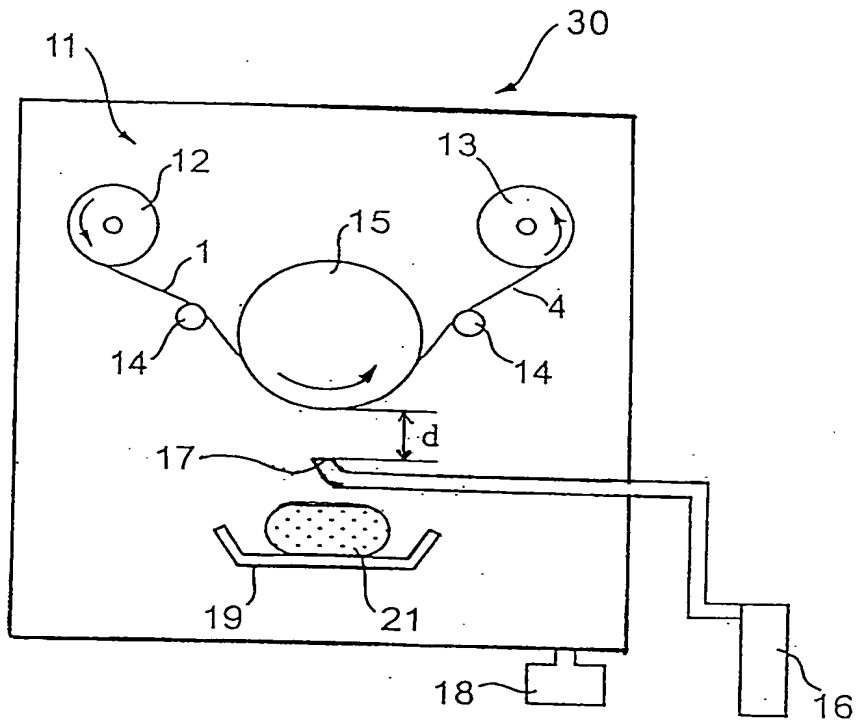
【図 1】



【図 2】



【図 3】




**【書類名】 要約書****【要約】**

【課題】 基材と蒸着薄膜層との密着性を強化し、高温、高圧殺菌処理をしても、基材から蒸着薄膜層が剥がれることがない強密着の蒸着フィルムを提供することにある。

【解決手段】 高分子材料からなる基材 1 の少なくとも一方の面にプラズマ処理を施し、その処理面 2 に酸化アルミニウム (Al_xO_y) の x と y の比を基材側から膜厚方向に $x : y = 1 : 2 \sim 1 : 1$ に連続的に変化させた傾斜構造の蒸着薄膜層 3 を積層し、さらに、前記蒸着薄膜層 3 の厚さが $50 \sim 3000 \text{ \AA}$ の範囲内であることを特徴とする。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 1 - 2 2 2 7 1 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都台東区台東1丁目5番1号

氏 名

凸版印刷株式会社